

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 653 381 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94113614.5**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C03B 19/06**

(22) Anmeldetag: **31.08.94**

(30) Priorität: **12.11.93 DE 4338807**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.05.95 Patentblatt 95/20**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI NL**

(71) Anmelder: **Heraeus Quarzglas GmbH**  
**Quarzstrasse**  
**Postfach 1554**  
**D-63405 Hanau (DE)**

(72) Erfinder: **Moritz, Stephan**  
**Dammstrasse 2a**  
**D-63526 Erlensee (DE)**  
Erfinder: **Englisch, Wolfgang, Dr.**  
**Hölderlinstrasse 54**  
**D-65779 Kelkheim (DE)**

(74) Vertreter: **Grimm, Ekkehard, Dipl.-Phys.**  
**Kurt-Blaum-Platz 1**  
**D-63450 Hanau (DE)**

(54) **Formkörper mit hohem Gehalt an Siliziumdioxid und Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper.**

(57) Es ist ein Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid, der eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % und einen Cristobalitgehalt von höchstens 1 % besitzt und der gasundurchlässig ist, bekannt. Um Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid bereitzustellen, die eine hohe Präzision aufweisen, die sowohl von kleinem als auch großem Format und von einfacher bis komplizierter Formgebung sein können, die eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % besitzen, ab Wandstärken von 1 mm gasundurchlässig sind, die eine hohe Kaltbiegefestigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit und geringe Wärmeabstrahlung besitzen, die temperaturwechselbeständig und wiederholt oder auch langfristig Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1300 °C aussetzbar sind und die scharfkantig, ohne verlaufende Verbindungsstellen verschweißbar sind und die eine geringe spektrale Transmission vom ultravioletten bis in den mittleren infraroten Spektralbereich aufweisen, ist der Formkörper opak, enthält Poren, bei einer Wandstärke von 1 mm ist seine direkte spektrale Transmission im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 190$  nm bis  $\lambda = 2650$  nm praktisch konstant und liegt unterhalb von 10 % und er weist eine Dichte auf, die wenigstens 2,15 g/cm<sup>3</sup> beträgt. Es ist ein Verfahren

zur Herstellung solcher Formkörper angegeben.

EP 0 653 381 A1

Die Erfindung betrifft einerseits einen Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid, der eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % und einen Cristobalitgehalt von höchstens 1 % besitzt und der gasundurchlässig ist. Darüberhinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines gasundurchlässigen Formkörpers aus amorphem Siliziumdioxid, der eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % besitzt und dessen Cristobalitgehalt höchstens 1 % beträgt, wobei als Ausgangsmaterial amorphes Quarzglas einer Reinheit von mindestens 99,9 % zu einem Pulver mit einer Teilchengröße unter 70 µm zerkleinert, aus dem Pulver ein Schlicker hergestellt, der Schlicker zur Erzeugung eines Formkörper-Rohlings in eine poröse, dem Formkörper entsprechende Form eingefüllt und darin eine vorbestimmte Zeit belassen, nach Entfernen der Form der Formkörper-Rohling getrocknet und anschließend in einem Ofen auf eine Temperatur über 1200 °C erhitzt und danach abgekühlt wird.

Formkörper mit einem hohen Gehalt an Siliziumdioxid, der über 99,95 % liegt, werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele für solche Anwendungsgebiete seien erwähnt: Gießrohre für das Stranggießen von Stahl oder Nichteisenmetallen, Kerne für Herstellung von Druckund Feingußteilen, Tiegel für das Ziehen von Kristallen, Flansche für Diffusionsrohre, in denen z.B. Halbleiter-Dotierprozesse durchgeführt werden. Bei den meisten Anwendungen wird von den Formkörpern eine hohe Beständigkeit bei Temperaturen im Bereich von 1000 °C gefordert, bisweilen auch eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Um einen wiederholten Einsatz der Formkörper bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C zu ermöglichen, sollte ihr Cristobalitgehalt wegen der Cristobalitbildung ab etwa 1100 °C höchstens wenige Prozent betragen. Die Dichte der nach dem Schlickergießverfahren hergestellten und üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 1100 °C bis maximal 1250 °C gesinterten Formkörper (siehe hierzu *Keramische Zeitschrift* 38. Jahrgang, Nr. 8, 1986, S. 442-445; EP 0 475 549 31) liegt im Bereich von 85 % bis 90 % der theoretischen Dichte von Quarzglas. Die Kaltbiegefestigkeit wird mit 15 N/mm<sup>2</sup> angegeben.

Formkörper mit einer Dichte, die etwa 95 % der theoretischen Dichte von Quarzglas beträgt, werden durch Erhitzen von Quarzschutt in rotierenden Formen mittels elektrischen Lichtbögen erhalten (DE - 543 957). Diese Formkörper sind, bedingt durch ihr Herstellungsverfahren, rotations-symmetrisch und müssen ggf. noch mechanisch weiterbearbeitet werden. Sie besitzen eine Kaltbiegefestigkeit von etwa 65 N/mm<sup>2</sup>.

Aus der DE-OS 22 18 766 sind dünnwandige Gefäße, insbesondere Tiegel, zum Ziehen von Einkristallen bekannt, die aus amorphem Siliziumdiox-

id hoher Reinheit bestehen. Der Cristobalitgehalt dieser Gefäße beträgt höchstens 1 % und sie sind, bedingt durch ihr Herstellungsverfahren, gasundurchlässig und durchsichtig. Sie werden nach dem Schlickergießverfahren hergestellt. Als Ausgangsmaterial wird glasige Kieselsäure einer chemischen Reinheit von mindestens 99,95 % verwendet, die in üblichen Møhlen zu einem Pulver zerkleinert wird, wobei die Quarzteilehen nicht größer als 200 µm sein sollten und die durchschnittliche Teilchengröße zwischen 1 und 70 µm liegen sollte. Aus diesem Pulver wird unter Zusatz von destilliertem Wasser ein Schlicker hergestellt. Der Schlicker wird zur Erzeugung eines Tiegel-Rohlings in einer porösen, beispielsweise aus Gips bestehenden, und dem herzustellenden Tiegel entsprechenden Form gegossen und darin eine ausreichend lange Zeit belassen, um eine gewünschte Wandstärke entstehen zu lassen. Sobald der Tiegel genügend fest ist, wird er aus der Form genommen und teilweise getrocknet. Die vollständige Trocknung erfolgt in einem Erhitzungsraum bei etwa 177 °C. Zur Entfernung von allen verbrennbaren Bestandteilen, wie beispielsweise Polyurethangummi-Abrieb, die beim Zerkleinern in der Møhle entstehen, und von absorbiertem Wasser wird der Tiegel langsam bis auf 1150 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird der Tiegel auf einem Graphitdorn in einer Heizkammer unter Heliumatmosphäre etwa 3 bis 4 Minuten lang auf etwa 1680 °C erhitzt, bis der Tiegel durchsichtig ist. Danach läßt man den Tiegel in der Heliumatmosphäre für etwa 1/2 Minute auf etwa 1480 °C abkühlen, um ihn dann mittels einer Zange vom Graphitdorn abzunehmen und auf Zimmertemperatur abkühlen zu lassen. Um die Cristobalitbildung möglichst gering, d.h. unterhalb 1 %, zu halten, wird der Tiegel dem Hochtemperaturbereich über 1200 °C während des Heizund Abkühlvorgangs höchstens für eine Zeitdauer von 10 Minuten ausgesetzt. Die Wandstärke der so erhaltenen Tiegel liegt zwischen 2 und 4 mm.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid bereitzustellen, die eine hohe Präzision aufweisen, die sowohl von kleinem als auch großem Format und von einfacher bis komplizierter Formgebung sein können, die eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % besitzen, ab Wandstärken von insbesondere 1 mm gasundurchlässig sind, die eine hohe Kaltbiegefestigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit und geringe Wärmeabstrahlung besitzen, die temperaturwechselbeständig und wiederholt oder auch langfristig Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1300 °C aussetzbar sind und die scharfkantig, ohne verlaufende Verbindungsstellen verschweißbar sind und die eine geringe spektrale Transmission vom ultravioletten bis in den mittleren infraro-

ten Spektralbereich aufweisen.

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das ermöglicht, auf technisch einfache und preiswerte Weise aus amorphem Siliziumdioxid bestehende Formkörper beliebigen Formats mit Wandstärken bis zu 100 mm herzustellen, die eine hohe Präzision, eine hohe Kaltbiegefestigkeit, eine geringe Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung besitzen, die gasundurchlässig sind und deren Strahlungstransmission gering ist, insbesondere auch im nahen und mittleren Infrarotbereich.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird für einen Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid, der eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % besitzt und der gasundurchlässig ist, dadurch gelöst, daß er opak ist, Poren enthält, bei einer Wandstärke von 1 mm seine direkte spektrale Transmission im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 190$  nm bis  $\lambda = 2650$  nm praktisch konstant ist und unterhalb von 10 % liegt, und daß er eine Dichte aufweist, die wenigstens 2,15 g/cm<sup>3</sup> beträgt. Die Gasundurchlässigkeit bezieht sich dabei auf normale Raumtemperatur, weil Quarzglas bei dieser Temperatur keine technisch merkbare Gasdurchlässigkeit besitzt.

Der erfindungsgemäße Formkörper zeichnet sich dadurch aus, daß mindestens 80 % der Poren eine maximale Porenabmessung von weniger als 20  $\mu$ m aufweisen. Vorteilhafterweise beträgt die maximale Porenabmessung weniger als 10  $\mu$ m. Der Porengehalt der Formkörper liegt im Bereich von 0,5 bis 2,5 % pro Volumeneinheit.

Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich vorteilhaft weiterhin dadurch aus, daß die Kaltbiegefestigkeit für eine Querschnittsfläche von 4 mm x 4 mm mindestens 60 N/mm<sup>2</sup> beträgt, die erheblich über derjenigen bekannter opaker Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid liegt und mit der von transparenten Quarzglas-Formkörpern vergleichbar ist. In einzelnen Fällen wurden sogar Kaltbiegefestigkeiten erreicht, die über 90 N/mm<sup>2</sup> lagen.

Gegenüber handelsüblichen, Poren enthaltenden opaken Formkörpern zeichnen sich die Formkörper gemäß der Erfindung außerdem dadurch aus, daß bei einer Wandstärke von 1 mm ihre direkte spektrale Transmission, - d.h. die spektrale Transmission ohne Erfassung eventueller Streustrahlung -, im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 190$  nm bis  $\lambda = 2650$  nm praktisch konstant und unterhalb von 10 % liegt, was sie z.B. zur Filterung auch im nahen und mittleren Infrarotspektralbereich geeignet macht, d.h. um gegen diese Strahlung empfindliche Körper abzuschirmen.

Die minimale Wandstärke der erfindungsgemäßen Formkörper wird durch die maximale Porenabmessung vorgegeben, wobei aus Festigkeits- und

Dichtigkeitsgründen die minimale Wandstärke etwa das 3- bis 5-fache der maximalen Porenabmessung beträgt, also bei etwa 0,1 mm liegt.

Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Formkörper eine Wandstärke im Bereich von 1 bis 100 mm. Sie eignen sich besonders aufgrund ihrer Biegefestigkeit, Temperaturbeständigkeit und ihrer hohen chemischen Reinheit als Tragevorrichtung oder als Unterlage für hochreine Körper, wie beispielsweise Silizium-Wafer, die einer Hochtemperaturbehandlung bis zu 1300 °C unterworfen werden. Auch als Bauelemente in oder für Reaktoren aus höchst reinem Quarzglas, in denen Silizium-Halbleiterbauelemente behandelt werden, eignen sich die erfindungsgemäßen Formkörper vorteilhaft. Sie können auch als Hohlkörper ausgebildet sein, vorzugsweise in Form eines Flansches oder Tiegels, wobei die Tiegel beispielsweise zum Kalzinieren anorganischer Substanzen, wie Leuchtstoffen, oder als Schmelztiegel, beispielsweise für Gold, dienen können. Dabei ist wegen der hohen chemischen Reinheit der Formkörper keine Verunreinigung des in ihnen zu behandelnden Gutes auch bei hohen Temperaturen zu befürchten. Als Flansche ausgebildete Formkörper gemäß der Erfindung lassen sich gut beispielsweise an Behältern aus transparentem Quarzglas anschweißen, wobei sich in vorteilhafter Weise exakte, scharfkantige und nicht verlaufende Verbindungsstellen ergeben.

Nachfolgend wird der erfindungsgemäße Formkörper sowie das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin erläutert, und zwar unter Bezugnahme auf die Zeichnungen. In den Zeichnungen zeigen:

Figur 1 einen als Flansch ausgebildeten erfindungsgemäßen Formkörper, der die folgenden Abmessungen besitzt:  
 $\phi_{AF} = 285$  mm,  $\phi_{IF} = 220$  mm,  $d_F = 12,7$  mm  
 $H = 25,4$  mm,  $H_{St} = 12,7$  mm,  $d_{St} = 4$  mm  
 $\phi_{AF}$  = Außendurchmesser vom Flansch  
 $\phi_{IF}$  = Innendurchmesser vom Flansch  
 $d_F$  = Dicke vom Flansch  
 $H$  = Gesamthöhe  
 $H_{St}$  = Höhe vom Steg  
 $d_{St}$  = Dicke vom Steg

Figur 2 ein Diagramm der direkten spektralen Transmission eines Formkörpers nach der Erfindung im Wellenlängenbereich  $\lambda = 190$  nm bis  $\lambda = 2650$  nm,

Figur 3 ein Flußdiagramm, das wesentliche Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt,

Figur 4 einen Vertikalschnitt durch die mit Schlicker gefüllte Form gemäß Aus-

führungsbeispiel, und  
 Figur 5 den Temperaturverlauf als Funktion der Zeit für die Erhitzung des getrockneten Formkörper-Rohlings.

Für den in Figur 2 dargestellten Verlauf der direkten spektralen Transmission wurde ein plättchenförmiger Formkörper mit einer Dicke von 1 mm verwendet. Die Messungen wurden mit einem Spektralphotometer vom Typ Perkin-Elmer LAMBDA 9 ohne Ulbricht-Kugel durchgeführt. Die Oberflächen der Probeformkörper waren poliert. Wie aus dem Kurvenverlauf zu ersehen ist, ist die direkte spektrale Transmission im untersuchten Spektralbereich praktisch konstant und sie liegt unterhalb von 1 %.

Die erfindungsgemäßen Formkörper lassen sich gleich gut mechanisch maschinell bearbeiten wie transparente Quarzglas-Formkörper; sie müssen vor der Bearbeitung jedoch nicht einer Temperatur unterworfen werden, wie dies bei transparenten Quarzglas-Formkörpern zur Reduzierung oder Beseitigung von Spannungen erforderlich ist, weil sie praktisch spannungsfrei sind. Auch ist ihre chemische Beständigkeit gleich gut wie diejenige der transparenten Quarzglas-Formkörper. Nach der Verschweißung oder dem Versiegeln ihrer Oberfläche mit einer Feuerpolitur, beispielsweise mittels Gasbrenner, ist kein merkbarer Schwund feststellbar. Die Wärmeleitfähigkeit der Formkörper nach der Erfindung ist etwa gleich derjenigen transparenter Quarzglas-Formkörper.

Formkörper gemäß der Erfindung werden in bevorzugter Weise nach dem Schlickergießverfahren hergestellt. Dieses Schlickergießverfahren zeichnet sich erfindungsgemäß dadurch aus, daß zur Herstellung eines opaken, Poren enthaltenden Formkörpers, dessen direkte spektrale Transmission bei einer Wandstärke von 1 mm im Wellenlängenbereich  $\lambda = 190 \text{ nm}$  bis  $\lambda = 2650 \text{ nm}$  praktisch konstant und unterhalb von 10 % liegt, der Schlicker vor dem Einfüllen in die poröse Form während einer Zeitdauer von 1 bis 240 Stunden, abhängig von der Schlickermenge, durch fortwährende Bewegung stabilisiert, der trockene Formkörper-Rohling im Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 bis 60 K/min auf eine Sintertemperatur im Bereich von 1350 bis 1450 °C aufgeheizt, einer Temperatur von über 1300 °C während einer Zeitdauer von mindestens 40 min ausgesetzt und der gesinterte Formkörper mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 5 K/min bis auf eine Temperatur von etwa 1000 °C abgekühlt wird. Diese Mindestzeitdauer, während der der getrocknete Formkörper-Rohling einer Temperatur von über 1300 °C während einer Zeitdauer von mindestens 40 min ausgesetzt wird, ergibt sich aus der Summe folgender Zeiten:

1. der Zeitdauer, während der der Formkörper-Rohling von 1300 °C auf Sintertemperatur aufgeheizt wird;
2. der Zeitdauer, während der der Formkörper-Rohling auf der Sintertemperatur gehalten wird;
3. der Zeitdauer, während der der Formkörper-Rohling von der Sintertemperatur auf 1300 °C abgekühlt wird.

Gegenüber bekannten Schlickergießverfahren zur Herstellung von Formkörpern zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren einerseits durch die hohe Sintertemperatur von 1350 bis 1450 °C aus, die um wenigstens 100 °C über den bisher angewandten Sintertemperaturen von 1100 bis 1250 °C liegt, andererseits durch die Zeitdauer von mindestens 40 min während der der Formkörper-Rohling einer Temperatur über 1300 °C ausgesetzt wird. Diese Zeitdauer ist mindestens um das Vierfache länger als sie zur Herstellung transparenter Formkörper aus Siliziumdioxid nach dem Schlickergießverfahren (DE-OS 22 18 766) als maximale Zeitdauer, die nicht überschritten werden sollte, angegeben wird. Das Überraschende ist, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper einen Cristobalitgehalt von höchstens 1 % aufweisen.

Als Ausgangsmaterial wird hochreines, amorphes Siliziumdioxid mit einer chemischen Reinheit von 99,9 % eingesetzt, das in an sich bekannter Weise, beispielsweise aus Quarzsand oder Bergkristall, hergestellt wird. Für das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich vorteilhafterweise als Ausgangsmaterial auch Quarzglasabfälle, wie Quarzglasbruch, verwenden, wie sie z.B. bei der Herstellung von Reaktoren für die Behandlung von Halbleiterbauelementen oder anderer Quarzglasapparaturen anfallen, sofern die Bedingung der chemischen Reinheit von mindestens 99,9 % erfüllt ist. Diese Abfälle, die bisher entsorgt wurden, können also erneut zur Herstellung von Formkörpern hoher Präzision genutzt werden, was zu einer nicht vernachlässigbaren Rohstoff- und Kostenersparnis führt, weil derartige Abfälle hinsichtlich der chemischen Reinheit nicht nochmals teuren Reinigungsprozessen unterworfen werden müssen.

Die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials erfolgt mit an sich bekannten Vorrichtungen, wobei darauf zu achten ist, daß keine wesentlichen Mengen an nichtentfernbaren Verunreinigungen in das herzustellende Pulver gelangen.

Bevorzugt wird ein Schlicker mit einem pH-Wert zwischen 3 und 5 verwendet, der in die Form eingefüllt wird. Dabei hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, den Schlicker vor dem Einfüllen in die Form kurzzeitig einem Vakuum auszusetzen, um in ihm eventuell enthaltene Luftblasen zu entfernen.

Bewährt hat es sich, während des Einfüllens des Schlickers in die Form und/oder seines Belassens in der Form zwischen freier Schlickeroberfläche und nicht mit Schlicker benetzter Außenoberfläche der Form eine Druckdifferenz aufrechtzuerhalten, derart, daß der Druck an der Außenoberfläche niedriger als an der freien Schlickeroberfläche ist. Verwendet man Gips als Werkstoff für die Form, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, an der Außenoberfläche der Form einen Druck von weniger als 0,8 bar aufrechtzuerhalten. Dies kann in einfacher Weise dadurch bewerkstelligt werden, daß die Form in einen Behälter eingesetzt wird, der auf einem Druck unter Atmosphärendruck gehalten wird. Der Schlicker kann, wenn die Druckdifferenz vergrößert werden soll, unter Überdruck, d.h. im Druckgießverfahren, in die Form eingefüllt werden. Das Druckgießverfahren zum Einbringen des Schlickers in die Form empfiehlt sich für den Fall, daß als Werkstoff für die Form ein poröser Kunststoff verwendet wird. Es hat sich bewährt, den Schlicker zur Bildung eines Formkörper-Rohlings für eine Zeitdauer von 5 bis 400 min in der Form zu belassen. Danach wird der Formkörper-Rohling zur Trocknung von Raumtemperatur auf etwa 300 °C erhitzt, wobei vorteilhafterweise die Temperatur stufenweise auf 300 °C erhöht wird. Bewährt hat es sich dabei, die Höhe der Temperaturstufen im Temperaturbereich unterhalb 100 °C niedriger als im Temperaturbereich von 100 bis 300 °C zu wählen. Besonders gute Ergebnisse der Trocknung werden erzielt, wenn sie unter Vakuum durchgeführt werden, wozu ein handelsüblicher Vakuum-Trockenschrank verwendet wird. Um eine vollständige Trocknung sicherzustellen und gleichzeitig auch eventuelle organische Verunreinigungen, die beim Zerkleinern des Ausgangsmaterials als Abrieb von der Auskleidung des Zerkleinerungsgeräts in das Pulver und damit in den Schlicker gelangt sein könnten, zu entfernen, wird der Formkörper-Rohling auf eine Temperatur im Bereich von 900 bis 1000 °C erhitzt und auf dieser Temperatur während einer Zeitdauer von 30 bis 200 min gehalten. Der nunmehr vorliegende Formkörper-Rohling wird dann in einem Ofen, wie oben bereits erwähnt, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 bis 60 K/min auf die Sintertemperatur im Bereich von 1350 bis 1450 °C erhitzt und in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit eine vorgegebene Zeitdauer auf der Sintertemperatur gehalten und anschließend mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 5 K/min bis auf eine Temperatur von etwa 1000 °C abgekühlt. Die Zeitdauer, während der der Formkörper-Rohling auf der Sintertemperatur gehalten wird, wird um so länger gewählt, je größer die Aufheizgeschwindigkeit ist. Die weitere Abkühlung im Ofen kann beliebig schnell oder auch langsam erfolgen, da dies keinen merklichen Einfluß auf die

Eigenschaften des Formkörpers hat. Vorteilhafterweise wird zur Hochtemperaturesinterung des Formkörper-Rohlings im Ofen eine oxidierende Atmosphäre aufrechterhalten, was das Verfahren wesentlich vereinfacht.

Während der Trocknung, der Temperaturbehandlung im Bereich von 900 bis 1100 °C, der Sinterung und der Abkühlung ist der Formkörper-Rohling bzw. der Formkörper auf einer Unterlage, beispielsweise aus chemisch hochreinem, rekristallisiertem Siliziumkarbid, angeordnet, also auf einem Werkstoff, der nicht mit dem amorphen Siliziumdioxid des Formkörpers reagiert.

Bei der Herstellung von Formkörpern mit sehr komplizierter Formgebung, wie z.B. Formkörpern mit Hinterschneidungen, wurde beobachtet, daß der abgekühlte Formkörper im Bereich solcher Stellen eine dünne raue Oberflächenschicht aufwies; diese Oberflächenschicht wird dann bevorzugt mechanisch oder durch kurzzeitige Behandlung mittels Fluorwasserstoffsäure abgetragen.

In Figur 3 ist das gesamte Verfahren nochmals in Form eines Flußdiagramms dargestellt, wobei nur die wesentlichen Verfahrensschritte angegeben sind.

Nachfolgend wird anhand eines Ausführungsbeispiels die Herstellung eines ringförmigen Formkörpers mit den Abmessungen  $\phi_A = 297$  mm,  $\phi_i = 206$  mm, Dicke = 16 mm beschrieben, und zwar unter Bezugnahme auf das Flußdiagramm der Figur 3.

Als Ausgangsmaterial wurde eine Körnung aus amorphem Siliziumdioxid einer chemischen Reinheit von besser als 99,99 % verwendet, die eine Korngrößenverteilung von 80 % im Bereich von 355 bis 2000 µm, von 19 % < 355 µm und 1 % > 2000 µm aufwies.

Diese Körnung wurde in einer allseitig mit Polyurethan ausgekleideten Kugelmühle zusammen mit demineralisiertem Wasser einer Leitfähigkeit von  $\leq 0,05$  µS gemahlen. Die Mahlkugeln bestanden aus Quarzglas, das eine chemische Reinheit von 99,99 % besaß. Der Mahlversatz setzte sich wie folgt zusammen (in Masse-Prozent):

- 42 % Körnung,
- 11 % Wasser,
- 47 % Mahlkugeln.

Gemahlen wurde dieser Mahlversatz 240 Stunden bei einer Drehgeschwindigkeit von 50 Umdrehungen pro Minute. Nach der Mahlung lag eine Kornverteilung im Bereich von > 0,45 µm bis < 50 µm vor, wobei der Hauptanteil von etwa 60 % zwischen 1 µm und 10 µm lag. Die Analyse der Kornverteilung wurde mittels einem Laserbeugungsspektrometer durchgeführt.

Nach Entfernung der Mahlkörper aus dem Schlicker wurde dieser stabilisiert, indem der Schlicker 240 Stunden in der Kugelmühle mit einer

Drehgeschwindigkeit von 50 Umdrehungen pro Minute in Bewegung gehalten wurde. Nach dieser Stabilisierung wurden im Schlicker keine Sedimentationserscheinungen mehr beobachtet. Der Feststoffanteil im Schlicker lag zwischen 78 und 79 %, sein pH-Wert betrug etwa 4,5. Bevor der Schlicker in die Form eingefüllt wurde, wurde er noch 20 Minuten einem Unterdruck von 0,8 bar ausgesetzt, um etwa in dem Schlicker eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

Der so erzeugte Schlicker wurde dann blasenfrei in eine mit Entlüftungskanälen versehene, zuvor mit staubund ölfreier Druckluft und demineralisiertem Wasser (Leitfähigkeit  $\leq 0,05 \mu\text{S}$ ) gereinigte Form mit den Abmessungen der Ausnehmung:  $\phi_A = 315 \text{ mm}$ ;  $\phi_i = 218 \text{ mm}$ , Höhe = 17 mm aus handelsüblichem Hartgips (Preßformgips) über einen Zeitraum von 30 Sekunden einlaufenlassen, wobei der sich verringernde Schlickerpegel während drei Stunden in regelmäßigen Intervallen aufgefüllt wurde. Nach einer weiteren dreistündigen Verweilzeit in der Form wurde der gebildete Formkörper-Rohling unter Zufuhr von gereinigter Druckluft in die Entlüftungskanäle der Form entnommen. Während des Einfüllens des Schlickers in die Form sowie während der Verweilzeit in der Form wurde an der nicht mit Schlicker benetzten Außenoberfläche der Form ein Unterdruck von 0,1 bar aufrechterhalten, während der Flüssigkeitsspiegel des Schlickers unter normalem Atmosphärendruck stand.

In Figur 4 ist im Vertikalschnitt die mit Schlicker gefüllte Form dargestellt. Mit der Bezugsziffer 1 ist die mit Entlüftungskanälen 2 versehene, mehrteilige Form bezeichnet, deren Ausnehmung mit Schlicker 3 gefüllt ist. Die Form 1 ist gasdicht im Gehäuse 4 angeordnet, das mittels der Pumpe 5 auf einem Unterdruck von 0,1 bar im Inneren gehalten wird. Zur Entnahme des Formkörper-Rohlings wird die Pumpe 5 abgeschaltet und über den Druckluftanschluß 6 Druckluft in das Gehäuse 4 eingeleitet.

Der Formkörper-Rohling wurde anschließend in einem Trockenschrank unter Normalatmosphäre getrocknet. Um eine schonende und störungsfreie Entfernung von Restwasser aus dem Formkörper-Rohling sicher zu gewährleisten, wurde eine stufenweise Erhitzung auf 300 °C durchgeführt, wobei die Temperaturstufen 30, 45, 70, 95, 110, 200 und 300 °C betrugen und die Verweilzeiten des Formkörper-Rohlings auf den genannten Temperaturstufen 15; 15; 15; 15; 8; 8 Stunden betrugen.

Um nach der Trocknung noch geringfügig im Formkörper-Rohling vorhandenes, absorbiertes Restwasser sowie vom Mahlvorgang eventuell vorhandene organische Abriebverunreinigungen zu entfernen, wurde der getrocknete Formkörper-Rohling in einem faserausgekleideten, elektrisch be-

heizten Ofen unter Luft, wobei der Formkörper-Rohling auf einer zuvor bei 1700 °C ausgeheizten Unterlage aus rekristallisiertem Siliziumkarbid angeordnet war, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5k/min auf eine Temperatur von 1000 °C aufgeheizt und während einer Zeitdauer von 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der Formkörper-Rohling wies danach eine Dichte von 2,0 g/cm<sup>3</sup> und eine offene porige Gefügestruktur auf.

Anschließend erfolgte die Hochtemperaturbehandlung des Formkörper-Rohlings im vorbeschriebenen Ofen. Die Aufheizgeschwindigkeit auf die Sintertemperatur von 1400 °C betrug 10 K/min. Die Haltezeit des Formkörper-Rohlings auf der Sintertemperatur betrug 60 Minuten. Danach wurde der Formkörper abgekühlt, und zwar von 1400 °C auf 1000 °C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min und danach bis zu seiner Entnahme aus dem Ofen entsprechend der natürlichen Kühlkurve des Ofens, was etwa 8 Stunden dauerte. Der Formkörper wurde bei einer Temperatur von 300 °C dem Ofen entnommen. Seine Dichte wurde mit 2,18 g/cm<sup>3</sup> bestimmt.

Figur 5 zeigt den Temperaturverlauf als Funktion der Zeit für die Erhitzung des getrockneten Formkörper-Rohlings wie vorstehend beschrieben.

#### Patentansprüche

1. Formkörper aus amorphem Siliziumdioxid, der eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % und einen Cristobalitgehalt von höchstens 1 % besitzt und der gasundurchlässig ist, dadurch gekennzeichnet, daß er opak ist, Poren enthält, bei einer Wandstärke von 1 mm seine direkte spektrale Transmission im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 190 \text{ nm}$  bis  $\lambda = 2650 \text{ nm}$  praktisch konstant ist und unterhalb von 10 % liegt, und daß er eine Dichte aufweist, die wenigstens 2,15 g/cm<sup>3</sup> beträgt.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 80 % der Poren eine maximale Porenabmessung von weniger als 20  $\mu\text{m}$  aufweisen.
3. Formkörper nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sein Porengehalt im Bereich von 0,5 bis 2,5 % pro Volumeneinheit beträgt.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Wandstärke im Bereich von 1 bis 100 mm aufweist.
5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als Hohlkörper ausgebildet ist.

6. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Flansch ausgebildet ist.
7. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Tiegel ausgebildet ist.
8. Verfahren zum Herstellen eines gasundurchlässigen Formkörpers aus amorphem Siliziumdioxid, der eine chemische Reinheit von mindestens 99,9 % besitzt und dessen Cristobalitgehalt höchstens 1 % beträgt, wobei als Ausgangsmaterial amorphes Quarzglas einer Reinheit von mindestens 99,9 % zu einem Pulver mit einer Teilchengröße unter 70 µm zerkleinert, und ein Schlicker bereitgestellt, der Schlicker zur Erzeugung eines Formkörper-Rohlings in eine poröse, dem Formkörper entsprechende Form eingefüllt und darin eine vorbestimmte Zeit belassen, nach Entfernen der Form der Formkörper-Rohling getrocknet und anschließend in einem Ofen auf eine Temperatur über 1200 °C erhitzt und danach abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines opaken, Poren enthaltenden Formkörpers, dessen direkte spektrale Transmission bei einer Wandstärke von 1 mm im Wellenlängenbereich  $\lambda = 190 \text{ nm}$  bis  $\lambda = 2650 \text{ nm}$  praktisch konstant und unterhalb von 10 % liegt, der Schlicker vor dem Einfüllen in die poröse Form während einer Zeitdauer von 1 bis 240 h durch fortwährendes Inbewegunghalten stabilisiert, der trockene Formkörper-Rohling im Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 bis 60 K/min auf eine Sintertemperatur im Bereich von 1350 bis 1450 °C aufgeheizt, einer Temperatur von über 1300 °C während einer Zeitdauer von mindestens 40 min. ausgesetzt und der gesinterte Formkörper mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 5 K/min bis auf eine Temperatur von etwa 1000 °C abgekühlt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlicker vor dem Einfüllen in die Form kurzzeitig einem Vakuum ausgesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß während des Einfüllens des Schlickers in die Form und/oder seines Belassens in der Form zwischen freier Schlickeroberfläche und nicht mit Schlicker benetzter Außenoberfläche der Form eine Druckdifferenz aufrechterhalten wird, derart, daß der Druck an der Außenoberfläche niedriger als an der freien Schlickeroberfläche ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß an der Außenoberfläche der Form ein Druck von weniger als 0,8 bar aufrechterhalten wird.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Form in einen Behälter eingesetzt wird, der auf einem Druck unter Atmosphärendruck gehalten wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlicker zur Bildung eines Formkörper-Rohlings für eine Zeitdauer von 5 bis 400 min in der Form belassen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper-Rohling zur Trocknung von Raumtemperatur auf etwa 300 °C erhitzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur stufenweise auf 300 °C erhöht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe der Temperaturstufen im Temperaturbereich unterhalb 100 °C niedriger als im Temperaturbereich von 100 bis 300 °C gewählt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Formkörper-Rohlings unter Vakuum durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete Formkörper-Rohling während einer Zeitdauer von 30 bis 200 min einer Temperatur im Bereich von 900 bis 1100 °C ausgesetzt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper-Rohling auf der Sintertemperatur während einer Zeitdauer gehalten wird, die um so länger ist je größer die Aufheizgeschwindigkeit ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur Hochtemperaturesinterung des Formkörper-Rohlings im Ofen eine oxidierende Atmosphäre aufrechterhalten wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß vom abgekühlten Formkörper eine dünne raue Sinteroberflächenschicht mechanisch oder durch kurzzeiti-

ge Behandlung mittels Fluorwasserstoffsäure abgetragen wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Schlicker ein solcher mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 5 in die Form eingefüllt wird. 5
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial Quarzglasabfälle eingesetzt werden. 10

15

20

25

30

35

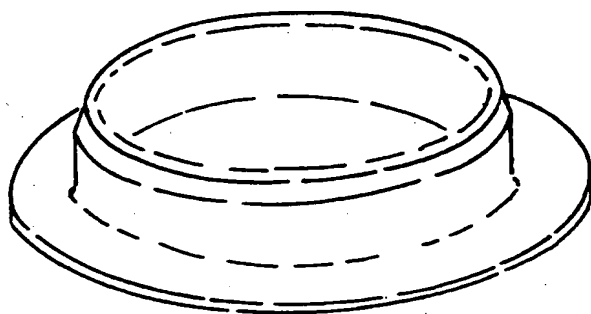
40

45

50

55





**Fig. 1**

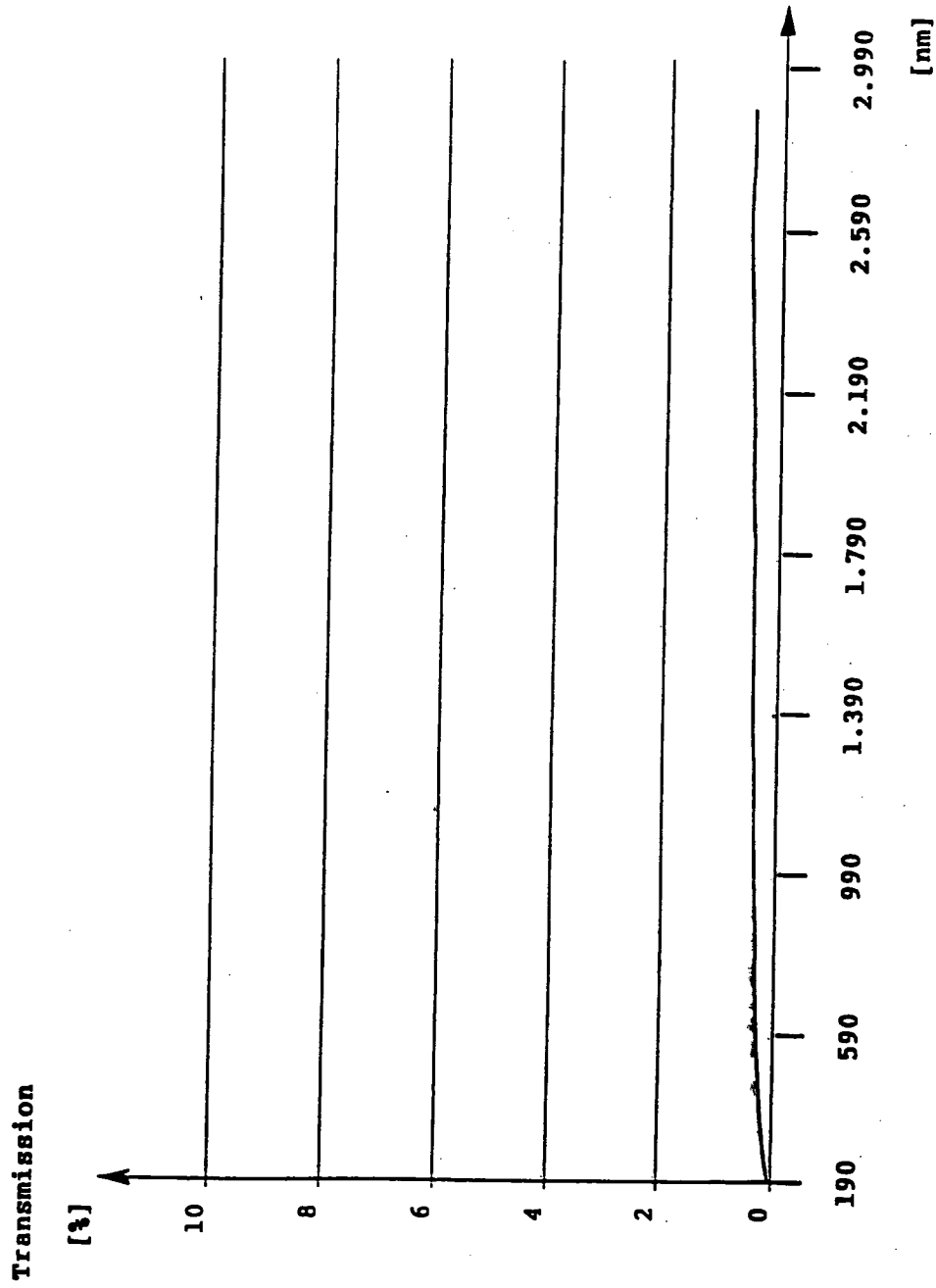


Fig. 2

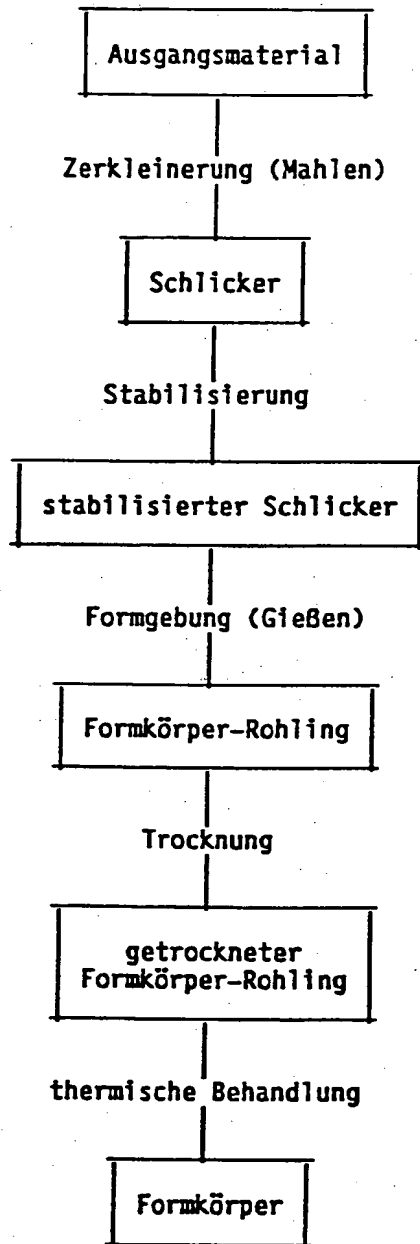


Fig. 3

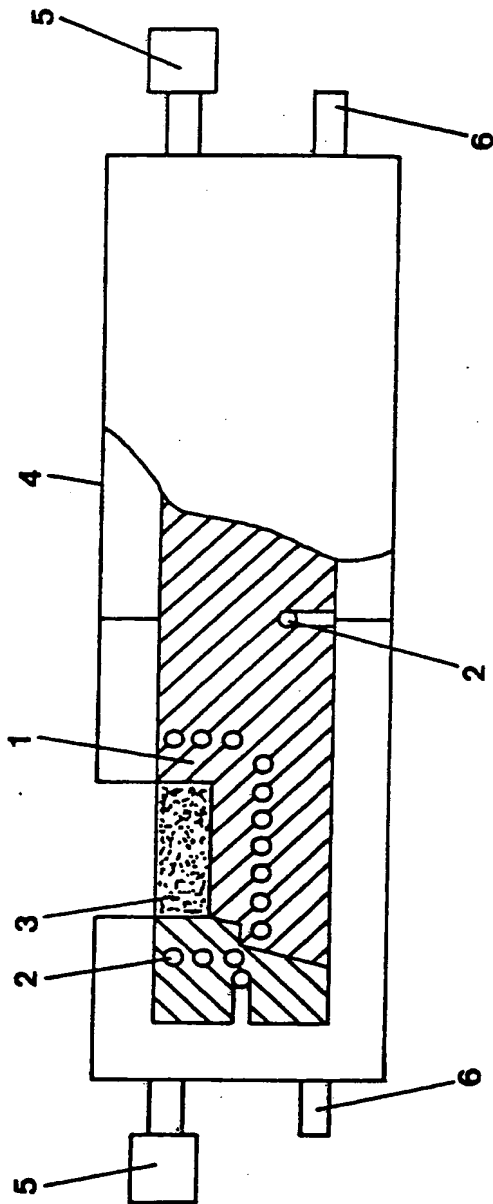


Fig. 4

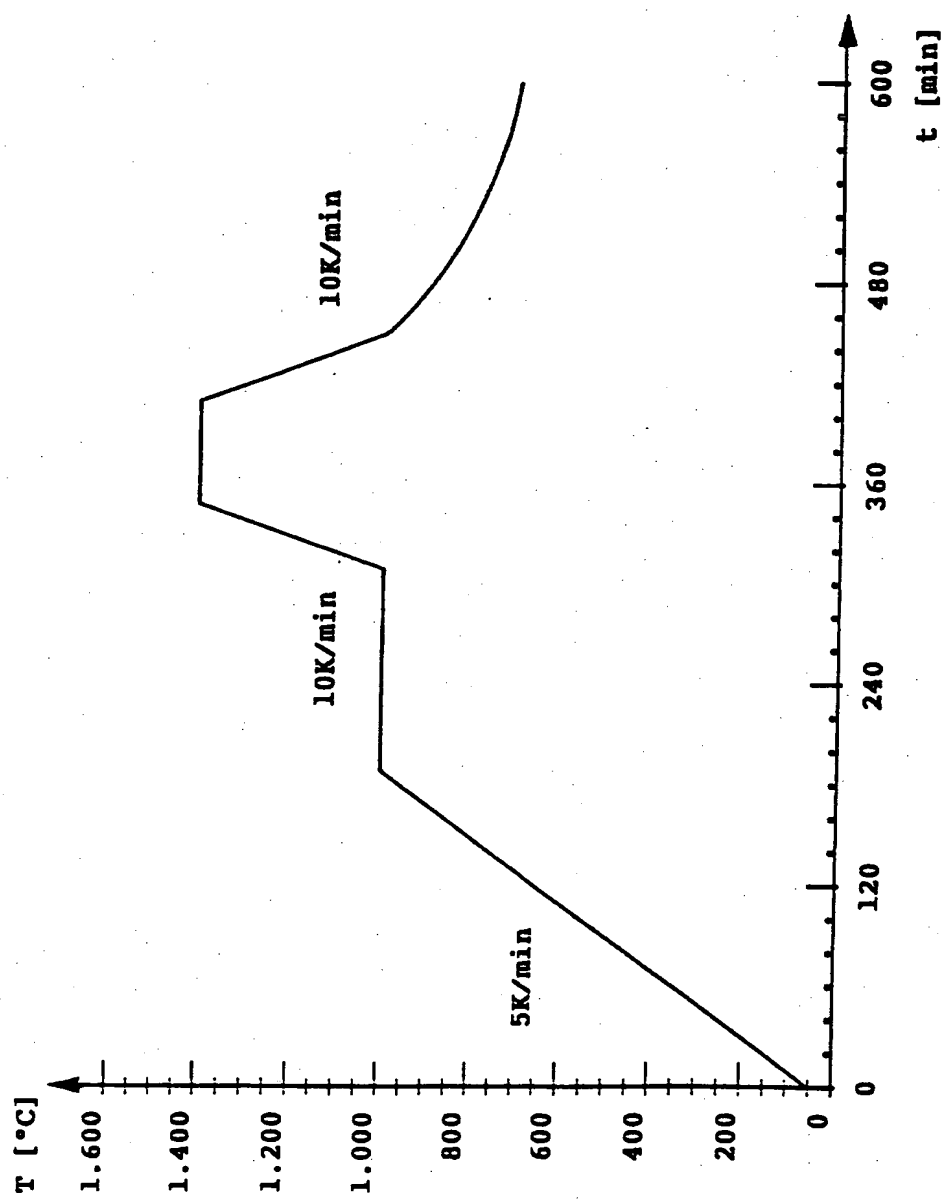


Fig. 5



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 3614

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	EP-A-0 475 549 (UNIVERSAL QUARZGUTSCHMELZE GMBH) * das ganze Dokument * ---	1,8	C03B19/06
A,D	DE-A-22 18 766 (MELLEN) * das ganze Dokument * ---	1,8	
A,D	DE-C-543 957 (HERAEUS G.M.B.H.) * das ganze Dokument * -----	1,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C03B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt		Prüfer	
DEN HAAG		Van den Bossche, W	
Abschlußdatum der Recherche			
20. Februar 1995			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			